

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-297123

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/40

B05D 7/24

B32B 27/00

B41J 31/00

B41M 5/38

(21)Application number : 09-069134

(71)Applicant : NATOKO PAINT KK

(22)Date of filing : 05.03.1997

(72)Inventor : YOKOYAMA NORIO
HATA HIRONORI

(30)Priority

Priority number : 09 62215

Priority date : 28.02.1997

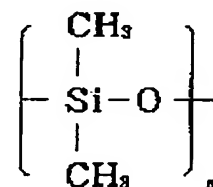
Priority country : JP

(54) STICKING INHIBITOR AND HEAT-SENSITIVE TRANSFER RECORDING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a heat-sensitive transfer recording film to have high lubricity and also to be free from the splash of a heat-sensitive ink or the generation of an interference with a transfer action by forming a sticking inhibiting layer composed of a polydimethyl siloxane block copolymer.

SOLUTION: A polydimethyl siloxane block copolymer to be used for the sticking inhibiting layer of the heat-sensitive transfer recording film is composed of three parts such as (a1*a2)¹, a1*(a1*a2)^m a2*(a2*a2)ⁿ. l, m, n are an integer of 1-10: a1 is the polydimethyl siloxane part of the structure shown by formula (n is an integer of 1-50); and a2 is a vinyl polymer part. When forming the sticking inhibiting layer, a solution of the polydimethyl siloxane block copolymer solved in an organic solvent is applied to the surface of a base film and then is dried. According to an experiment, a sheet on which the sticking inhibiting layer is formed demonstrates the favorable effect of the inhibitor which eliminates the splash of an ink, a sticking phenomenon and print irregularities.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3452752
[Date of registration]	18.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-00735
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	10.01.2003
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The sticking inhibitor which comes to contain a poly dimethylsiloxane system block copolymer [claim 2] This poly dimethylsiloxane system block copolymer is a sticking inhibitor [claim 3] according to claim 1 manufactured by copolymerizing a vinyl monomer by making an azo content poly dimethylsiloxane amide into an initiator. The thermal-ink-transfer-printing recording film characterized by having prepared the thermosensitive ink layer in one field of a base material film, and preparing the sticking prevention layer which consists of a poly dimethylsiloxane system block copolymer in another field [claim 4] This poly dimethylsiloxane system block copolymer is a thermal-ink-transfer-printing recording film according to claim 3 manufactured by copolymerizing a vinyl monomer by making an azo content poly dimethylsiloxane amide into an initiator.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the sticking inhibitor and thermal-ink-transfer-printing recording film which are used for a thermal-ink-transfer-printing recording method.

[0002]

[Background of the Invention] This kind of thermal-ink-transfer-printing recording film prepares a thermosensitive ink layer in one field of a base material film. This thermal-ink-transfer-printing recording film contacts this thermosensitive ink layer side on the recording paper. This thermosensitive ink layer side sends a pulse signal from the thermal head arranged to the opposite side, carries out differential heating of the predetermined part of this thermosensitive ink layer through this base material film, imprints the thermosensitive ink layer of this part on the recording paper melting or by making it sublimate, and forms a record image. Although it has an advantage, like such a thermal-ink-transfer-printing recording method does not have the noise in the case of printing, and the thermal resistance of a record image, a water resisting property, chemical resistance, and plasticizer-proof nature are well excellent in shelf life. On the other hand, a base material film fuses selectively owing to the elevated temperature of a thermal head. Conveyance of a thermal-ink-transfer-printing recording film became a defect, or there was a problem which melt says as the so-called generating of sticking from which it fixes to a thermal head and the imprint to the detail paper from the thermosensitive ink layer of a thermal-ink-transfer-printing recording film also becomes difficult. As the above-mentioned sticking preventive measures, a sticking prevention layer is prepared in the thermal head side of a base material film. Conventionally, as the above-mentioned sticking prevention layer, fibrin derivative layers, such as thermosetting resin layers, such as a spreading layer of lubricative ingredients, such as metal layers, such as aluminum, silicon, and paraffin, polyurethane, an epoxy resin, and melamine resin, and ethyl cellulose, etc. are proposed. However, even if its sticking prevention effectiveness was inadequate, and heating at high temperature was required for each above-mentioned conventional sticking prevention layer for a long time because of hardening when it was thermosetting resin, and it was bad deficient in workability to practicability and had the sticking prevention effectiveness, it had troubles, like the adhesion to a base material film is bad.

[0003]

[Description of the Prior Art] Using the graft copolymer layer which uses poly dimethylsiloxane as a branch component as a sticking prevention layer as a means for solving the above-mentioned trouble was proposed (JP,1-214475,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Such silicon that does not have a radical polymerization nature machine while carrying out graft copolymer measles remains as unreacted silicon. When a sticking inhibitor is applied to a base material film and rolled round, roll round, while rolling round and this unreacted silicon shifts during preservation in the thermosensitive ink spreading side of the opposite hand of a base material film. There was a trouble referred to as that become the cause of HAJIKI at the time of applying this thermosensitive ink, and this unreacted silicon shifts to a thermosensitive ink layer side, and causes a poor imprint while also saving the obtained thermal-ink-transfer-printing recording film.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As above-mentioned conventional The means for solving a technical problem, this invention offers the sticking inhibitor which comes to contain a poly dimethylsiloxane system block copolymer, and the thermal-ink-transfer-printing recording film which prepared the thermosensitive ink layer in one field of a base material film further, and prepared the sticking prevention layer which

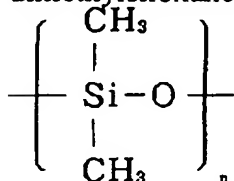
consists of a poly dimethylsiloxane system block copolymer in another field. A thing desirable as this poly dimethylsiloxane system block copolymer is manufactured by copolymerizing a vinyl monomer by making an azo content poly dimethylsiloxane amide into an initiator.

[0006]

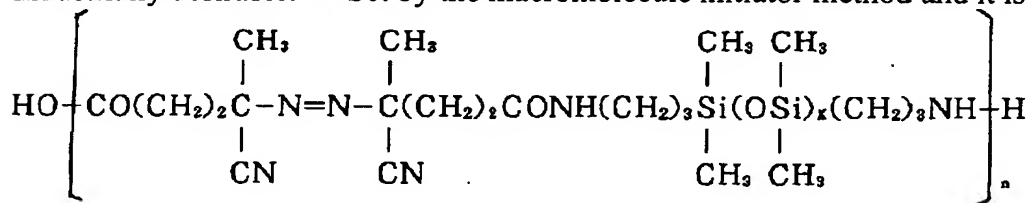
[Embodiment of the Invention] This invention is explained in more detail below.

[Poly dimethylsiloxane system block copolymer] The poly dimethylsiloxane system block copolymer used for the sticking prevention layer of the thermal-ink-transfer-printing recording film of this invention is shown by the following structures.

** a1 *a2 l** a1 *(a1 *a2) m ** a2 *(a1 *a2) n l, m, and n are the integer of 1-10, and a1 to ****. The poly dimethylsiloxane part, [Formula 1] which have the following structure



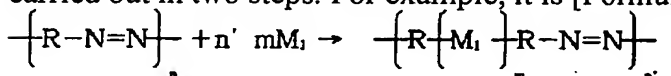
a2 It is a part for a vinyl polymerization soma. First, although ** living polymerization method, ** macromolecule initiator method, ** macromolecule chain transfer method, etc. are raised in order to compound the above-mentioned poly dimethylsiloxane system block copolymer, the approach of ** or ** is industrially desirable. ** Set by the macromolecule initiator method and it is [Formula 2], for example.



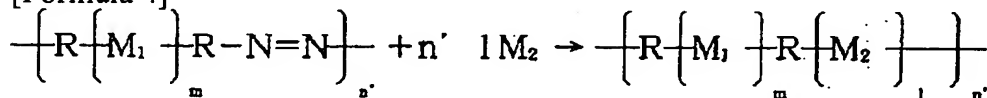
xは10～300の整数

nは1～50の整数

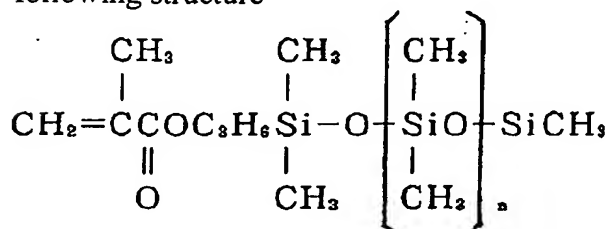
If the giant-molecule azo initiator (azo content poly dimethylsiloxane amide) which came the whole ** and introduced the poly dimethylsiloxane part is used and a copolymerizable vinyl monomer is copolymerized using this giant-molecule initiator, a block copolymer can be manufactured efficiently. Moreover, if polymeric initiators, such as a peroxidation mold macromolecule initiator and an azo mold quantity <TXF FR=0004 HE=020 WI=080 LX=1100 LY=0900> molecule initiator, are used, a polymerization can also be carried out in two steps. For example, it is [Formula 3] when an azo mold macromolecule initiator is used.



[Formula 4]

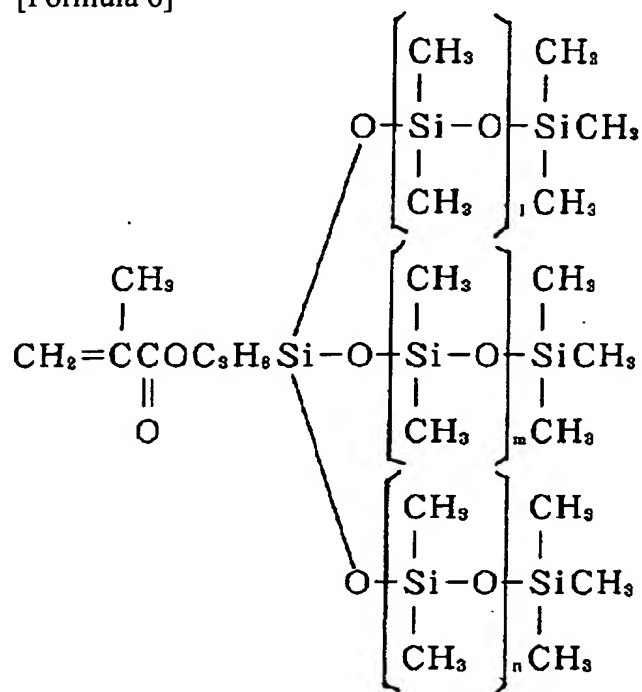


m, n, n', and l are one or more integers and M1 to ****. The macro monomer, [Formula 5] which have the following structure



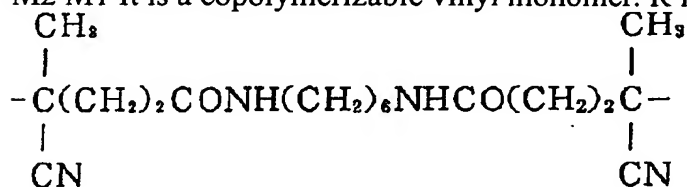
nは0～64の整数

[Formula 6]

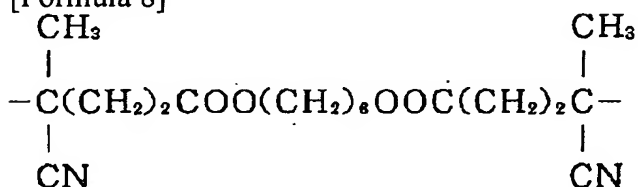


$$1+m+n \leq 64$$

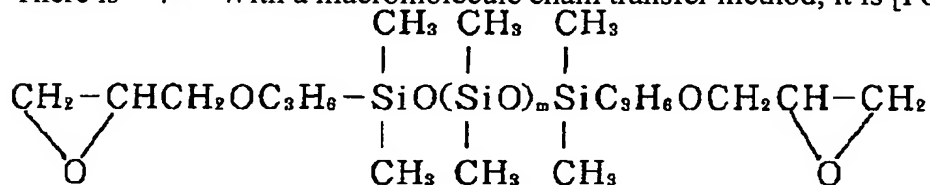
M2 M1 It is a copolymerizable vinyl monomer. R is [Formula 7] as an example.



[Formula 8]

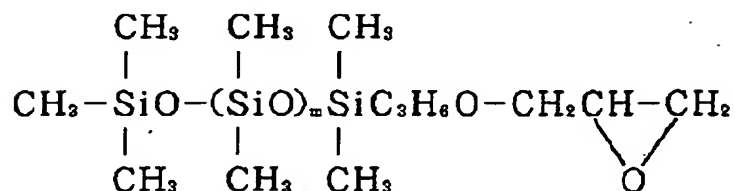


There is **. ** With a macromolecule chain transfer method, it is [Formula 9].



mは10～400の整数

[Formula 10]



mは10～400の整数

The poly dimethylsiloxane which made HS-CH₂ COOH and HS-CH₂ CH₂ COOH add to the poly dimethylsiloxane which comes the whole ** and has an epoxy ring and which has a sulfhydryl group is used, and a block copolymer is obtained by copolymerizing a copolymerizable vinyl monomer using the chain transfer of the sulfhydryl group of this poly dimethylsiloxane.

[0007] [Copolymerizable vinyl monomer] as a copolymerizable vinyl monomer used in the describing [above] ** giant-molecule initiator method or ** giant-molecule chain transfer method For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, iso-propylacrylate, n-butyl acrylate, iso-butyl acrylate, t-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, stearylacrylate, laurylacrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Tetrahydrofurfuryl methacrylate, stearyl methacrylate, Aliphatic series or ring type acrylate, and/or methacrylate, such as lauryl methacrylate, The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, Vinyl ether, such as n-butyl vinyl ether and iso-butyl vinyl ether Styrene, such as styrene and alpha methyl styrene, acrylonitrile, Fatty-acid vinyl, such as nitril monomers, such as a methacrylonitrile, vinyl acetate, and propionic-acid vinyl, Halogen content monomers, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl fluoride, and fluoridation vinylidene, Olefins, such as ethylene, a propylene, and an isoprene, a chloroprene, Dienes, such as a butadiene, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, alpha, such as a maleic acid, a maleic anhydride, a crotonic acid, an atropic acid, and a citraconic acid, beta-unsaturated carboxylic acid, Acrylamide, methacrylamide, N, and N-methylol acrylamide, Amides, such as N,N-dimethylacrylamide, diacetone acrylamide, and methylacrylamide glycolate methyl ether N and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, N and N-dimethylaminopropyl methacrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, Amino-group content monomers, such as N and N-diethylamino ethyl acrylate, N, and N-dimethylaminopropylacrylate, Epoxy group content monomers, such as glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and the glycidyl allyl compound ether, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, allyl alcohol, car Jura E and an acrylic acid, A reactant with a methacrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, a crotonic acid, etc., in addition, as a vinyl monomer which there are vinyl pyrrolidone, vinylpyridine, vinylcarbazole, etc. and has a hydrolysis nature silyl radical further Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, Silane coupling agents, such as gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropylmethyldiethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl methoxyethoxy silane, vinyltrimethoxysilane, and vinyltriethoxysilane, can be used. the above-mentioned monomer -- a kind -- or a two or more sort mixing activity is carried out. The above-mentioned instantiation does not limit this invention.

[0008] The [manufacture approach of a poly dimethylsiloxane system block copolymer] the poly dimethylsiloxane system block copolymer by this invention As described above, it sets by ** macromolecule initiator method. It is manufactured by adding and carrying out the polymerization of the copolymerizable vinyl monomer by the giant-molecule initiator which introduced the above-mentioned poly dimethylsiloxane, and sets by ** giant-molecule chain transfer method. the vinyl monomer which has a hydrolysis nature silyl radical using the chain transfer of the sulfhydryl group of poly dimethylsiloxane which has the above-mentioned sulfhydryl group -- a request -- if -- the above -- it is manufactured by making a copolymerizable vinyl monomer add and copolymerize. The above-mentioned polymerization reaction is usually performed in a solution. In the above-mentioned solution polymerization, it can be used as independent or partially aromatic solvents, such as alcohols solvents, such as ester solvents, such as ketones, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as toluene and a xylene, an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, propyl acetate, isobutyl acetate, and butyl acetate, a methanol, ethanol, isopropanol, a butanol, and isobutanol. Moreover, in the above-mentioned solution

polymerization, although concomitant use of polymerization initiators, such as benzoyl peroxide, lauryl peroxide, a cumene hydroperoxide, dicumyl peroxide, t-butylperoxyisopropylcarbonate, t-butyl par benzoate, di-t-butyl peroxide, azobisisobutyronitril, and azobisvaleronitrile, is also possible, it is not necessary to necessarily use it by ** macromolecule initiator method, for example. Thus, as for a siloxane content ratio, in the poly dimethylsiloxane system block copolymer obtained, it is preferably desirable for the vinyl monomer which makes preferably the content ratio of 5 - 40 % of the weight and other copolymerizable vinyl monomers 95 - 60 % of the weight 99 to 40% of the weight, and has an OH radical and an epoxy group in it to contain one to 60% of the weight. Thus, the poly dimethylsiloxane system block copolymer obtained is rich in compatibility with other synthetic resin, and since it is very effective also as a compatibilizer, synthetic resin, such as silicone resin, a polyvinyl aceto acetal, and a polyvinyl butyral, can also be mixed and used for it.

[0009] [Manufacture of a thermal-ink-transfer-printing recording film] as a base material film used for this invention For example, polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, Polyester, a polyamide, polyimide, polyethylene terephthalate, The film of engineering plastics, such as a polycarbonate, polyacetal, and polyphenylene oxide, There is plastic films, such as cellophane, or a film of a fibrin derivative, the poly dimethylsiloxane system block copolymer of above-mentioned this invention is applied to one field of this base material film, and a sticking prevention layer is formed. the solution which faced forming this sticking prevention layer and dissolved this poly dimethylsiloxane system block copolymer in organic solvents, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl acetate, ethyl acetate, benzene, toluene, a xylene, and a tetrahydrofuran, -- a spray, a roll coater, a knife coating machine, an air knife coating machine, etc. -- this base material film front face -- applying -- a request -- if -- it is made to heat and dry the coverage of this organic solvent solution -- usually -- as solid content -- 0.01 - 5 g/m² -- desirable -- 0.05 - 2 g/m² it is -- 0.01-5 micrometers of thickness of this sticking prevention layer formed are usually desirably set to 0.05-2 micrometers. In the organic solvent solution of the above-mentioned poly dimethylsiloxane system block copolymer, cross linking agents, such as multiple-valued isocyanate compounds, such as toluene diisocyanate, tolylene diisocyanate, PARAFENI range isocyanate, and hexamethylene diisocyanate, and a melamine, an alcoholic denaturation melamine, may be added. The thermal resistance of a sticking prevention layer can be made to improve by addition of the above-mentioned cross linking agent. Furthermore, a curing catalyst like dibutyltin dilaurate may be added by the above-mentioned organic solvent solution. Furthermore, other synthetic resin, such as polymer precursors, such as for example, acrylic resin, epoxy system resin, unsaturated polyester system resin, polyester polymethacrylate, and polyester polyacrylate, may be added in the amount of extent which does not spoil the engine performance of this sticking prevention layer by the above-mentioned organic solvent solution, and bulking agents, such as a calcium carbonate, carbon black, or silica powder, may be further added. A thermosensitive ink layer is formed in the field of another side of the base material film in which the above-mentioned sticking prevention layer was formed to one field. What is used from old is used and this thermosensitive ink layer consists of thermoplastics, a color, a pigment, etc. As this thermoplastics, for example, polyethylene, polypropylene, ethylene propylene rubber, An ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, A vinyl acetate-vinyl chloride copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, An acrylonitrile-butadiene copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, a styrene-acrylic ester-acrylamide copolymer, Pori (meta) acrylic ester, polyvinyl acetate, a thermoplastic polyamide, Thermoplastic polyester etc. is used. As a color OREOZORU first blue EL (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), The OREOZORU first black BL (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), Or oil colors, such as SUMIPU last blue OR (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), are desirable. Moreover, when adding a pigment, inorganic system pigments, such as organic system pigments, such as an azo dye system, an anthraquinone system, an indigo system, and a cyanine system, carbon black, chrome yellow, and titanium oxide, are used. this thermosensitive ink -- a request -- if -- further -- plasticizers, such as oil, such as paraffin oil, a silicone oil, a mineral oil, and TAPEN, and dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, -- a dispersant, a stabilizer, etc. may be added further. This thermosensitive ink is applied to a base material film front face by the method of application of the above-mentioned sticking prevention layer, and the same approach.

[0010]

[Example]

[Example 1] (manufacture of the silicone block copolymer A-1)

Temperature up was carried out to 80 degrees C, and the polymerization was ended in 5 hours after stirring until it taught the isopropyl alcohol 200 section, the methyl methacrylate 45 section, the n-butyl

methacrylate 15 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 20 section, and the VPS-0501 (trade name by Wako Pure Chem Industries: azo content poly dimethylsiloxane amide silicone chain length 5000) 20 section to 500ml flask equipped with an agitator, a thermometer, a capacitor, and nitrogen gas installation tubing and became homogeneity. Thus, resin liquid of 33.3 % of the weight of solid content (it only considers as % below) was obtained. The obtained reaction mixture was diluted with the methyl ethyl ketone to 5% of solid content, it applied by the bar coating machine on the 25-micrometer PET film, stoving was carried out for 3 minutes at 100 degrees C, and the paint film of the transparent and colorless poly dimethylsiloxane system block copolymer of 0.5 micrometers of thickness was created.

[0011] [Example 2] (manufacture of the silicone block copolymer A-2)

Resin liquid of 33.3% of solid content was obtained by the same combination as an example 1, and actuation except [all] having changed VPS-0501 of an example 1 into VPS-1001 (the trade name by Wako Pure Chem Industries: azo content poly dimethylsiloxane amide silicone chain length 10000) with the same facility as an example 1. The obtained reaction mixture was diluted with the methyl ethyl ketone to 5% of solid content, it applied by the bar coating machine on the 25-micrometer PET film, stoving was carried out for 3 minutes at 100 degrees C, and the paint film of the transparent and colorless poly dimethylsiloxane system block copolymer of 0.5 micrometers of thickness was created.

[0012] [Example 3] (manufacture of the silicone block copolymer A-3)

Resin liquid of 33.3% of solid content was obtained by the same combination as an example 1, and actuation except having changed the methyl methacrylate 45 section of an example 1, and the n-butyl methacrylate 15 section into the methyl methacrylate 50 section and the n-butyl methacrylate 10 section with the same facility as an example 1.

[0013] The obtained reaction mixture was diluted with the methyl ethyl ketone to 5% of solid content, it applied by the bar coating machine on the 25-micrometer PET film, stoving was carried out for 3 minutes at 100 degrees C, and the paint film of the transparent and colorless poly dimethylsiloxane system block copolymer of 0.5 micrometers of thickness was created.

[0014] [Example 1 of a comparison] With the same facility as an example 1, the isopropyl alcohol 200 section, the methyl methacrylate 45 section, the n-butyl methacrylate 15 section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 20 section, the FM-0725 (trade name by Chisso Corp.: piece end methacryloyl mold poly dimethylsiloxane silicone chain length 10000) 20 section, and the azobisisobutyronitril 1 section were taught, temperature up was carried out to 80 degrees C, and the polymerization was ended in 5 hours. Thus, resin liquid of 33.3% of solid content was obtained. The obtained reaction mixture was diluted with the methyl ethyl ketone to 5% of solid content, it applied by the bar coating machine on the 25-micrometer PET film, stoving was carried out for 3 minutes at 100 degrees C, and the paint film of the transparent and colorless poly dimethylsiloxane system block copolymer of 0.5 micrometers of thickness was created.

[0015] [Example 2 of a comparison] Resin liquid of 33.3% of solid content was obtained by the same combination as the example 1 of a comparison, and actuation except [all] having changed FM-0725 of the example 1 of a comparison into FM-0721 (the trade name by Chisso Corp.: piece end methacryloyl mold poly dimethylsiloxane silicone chain length 5000). The obtained reaction mixture was diluted with the methyl ethyl ketone to 5% of solid content, it applied by the bar coating machine on the 25-micrometer PET film, stoving was carried out for 3 minutes at 100 degrees C, and the paint film of the transparent and colorless poly dimethylsiloxane system block copolymer of 0.5 micrometers of thickness was created.

[0016] It piles up so that the film which prepared the sticking prevention layer created in examples 1-3 and the examples 1-2 of a comparison may be cut down and the five sheets may be touched alternately with a table and a flesh side, and it inserts into the glass plate of two sheets, and is 40 g/cm². The load was applied and it heated at 40 degrees C for 24 hours. The thermosensitive ink which becomes the field of a film in which the sticking prevention layer is not prepared after that from the paraffin wax 50 section, the KARUBANA wax 25 section, the ethylene-vinylacetate copolymer 10 section, and the carbon black 15 section was applied so that it might become 4.0micro in thickness. The result of having evaluated extent of HAJIKI of the ink in that case is shown in a table 1.

[0017]

[A table 1]

	合 成 方 法	インキのハジキ
実施例 1	高分子開始剤法	な し
実施例 2	高分子開始剤法	な し
実施例 3	高分子開始剤法	な し
比較例 1	ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体	全面にあり
比較例 2	ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体	部分的にあり

[0018] Furthermore, about the thermal-ink-transfer-printing record sheet obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison, the five sheets are piled up so that a thermosensitive ink spreading side and a sticking prevention layer may touch, and it inserts into the glass plate of two sheets, and is 40 g/cm². The load was applied and it heated at 60 degrees C for 24 hours. The electrical potential difference and pulse width which cover actually these thermal-ink-transfer-printing record sheets over a thermal head were changed, and it recorded to 1.0 - 3.0 mj/dot. The result observed about the condition and sticking tightness of printing in that case is shown in a table 2.

[0019]

[A table 2]

	スティッキング	転写阻害
実施例 1	な し	な し
実施例 2	な し	な し
実施例 3	な し	な し
比較例 1	な し	部分的にあり
比較例 2	な し	部分的にあり

With the sheet which prepared the sticking prevention layer obtained in the examples 1-3, it did not generate and sticking did not produce the nonuniformity of printing, either. With the sheet obtained in the examples 1 and 2 of a comparison, although there was no generating of sticking, there was transcription inhibition selectively by the shift to the printing side of unreacted silicon.

[0020]

[Effect of the Invention] As for the poly dimethylsiloxane system block copolymer used for the sticking inhibitor or thermal-ink-transfer-printing recording film of this invention as a sticking prevention layer, poly dimethylsiloxane and a vinyl monomer have taken the block structure, and unreacted silicone does not exist. Therefore, the thermal-ink-transfer-printing recording film of this invention has good slipping nature, there is no HAJIKI of thermosensitive ink, and it has the outstanding engine performance in which the transcription inhibition of thermosensitive ink is not generated further, either.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-297123

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

B41M 5/40

B05D 7/24

B32B 27/00

B41J 31/00

B41M 5/38

(21)Application number : 09-069134

(71)Applicant : NATOKO PAINT KK

(22)Date of filing : 05.03.1997

(72)Inventor : YOKOYAMA NORIO
HATA HIRONORI

(30)Priority

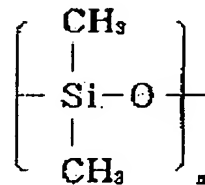
Priority number : 09 62215 Priority date : 28.02.1997 Priority country : JP

(54) STICKING INHIBITOR AND HEAT-SENSITIVE TRANSFER RECORDING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a heat-sensitive transfer recording film to have high lubricity and also to be free from the splash of a heat-sensitive ink or the generation of an interference with a transfer action by forming a sticking inhibiting layer composed of a polydimethyl siloxane block copolymer.

SOLUTION: A polydimethyl siloxane block copolymer to be used for the sticking inhibiting layer of the heat-sensitive transfer recording film is composed of three parts such as (a1*a2)¹, a1*(a1*a2)^m a2*(a2*a2)ⁿ. l, m, n are an integer of 1-10: a1 is the polydimethyl siloxane part of the structure shown by formula (n is an integer of 1-50); and a2 is a vinyl polymer part. When forming the sticking inhibiting layer, a solution of the polydimethyl siloxane block copolymer solved in an organic solvent is applied to the surface of a base film and then is dried. According to an experiment, a sheet on which the sticking inhibiting layer is formed demonstrates the favorable effect of the inhibitor which eliminates the splash of an ink, a sticking phenomenon and print irregularities.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3452752

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-00735

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.01.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-297123

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
B41M 5/40		B41M 5/26		G
B05D 7/24	302	B05D 7/24	302	Y
B32B 27/00		B32B 27/00		Z
B41J 31/00		B41J 31/00		C
B41M 5/38		B41M 5/26	101	G
、 審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全10頁)				

(21) 出願番号	特願平9-69134	(71) 出願人	392007566 ナトコペイント株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号
(22) 出願日	平成9年(1997)3月5日	(72) 発明者	横山 法緒 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ トコペイント株式会社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-62215	(72) 発明者	畑 宏則 愛知県名古屋市瑞穂区二野町8番3号 ナ トコペイント株式会社研究所内
(32) 優先日	平9(1997)2月28日	(74) 代理人	弁理士 宇佐見 忠男
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 スティックング防止剤および感熱転写記録フィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、感熱転写記録フィルムのスティック
ング防止を、転写不良をもたらさずに確実にこなうこと
を課題とする。

【解決手段】 ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合
体を含んでなるスティックング防止剤、および基材フィ
ルムの一方の面に感熱性インキ層を設け、もう一方の面
にポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体からなる
スティックング防止層を設けた感熱転写記録フィルムを
提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を含んでなるスティッキング防止剤

【請求項 2】該ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体は、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤としてビニル単量体を共重合することによって製造される請求項 1 に記載のスティッキング防止剤

【請求項 3】基材フィルムの一方向の面に感熱性インキ層を設け、もう一方の面にポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体からなるスティッキング防止層を設けたこと 10 を特徴とする感熱転写記録フィルム

【請求項 4】該ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体は、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤としてビニル単量体を共重合することによって製造される請求項 3 に記載の感熱転写記録フィルム

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱転写記録方式に使用されるスティッキング防止剤および感熱転写記録フィルムに関するものである。

【0002】

【発明の背景】この種の感熱転写記録フィルムは基材フィルムの一方向の面に感熱性インキ層を設けたものであって、該感熱転写記録フィルムは該感熱性インキ層側を記録紙に接触させ、該感熱性インキ層側とは反対の側に配置したサーマルヘッドからパルス信号を送って該基材フィルムを通して該感熱性インキ層の所定箇所を選択加熱し、この箇所の感熱性インキ層を溶融または昇華させることによって記録紙に転写して記録像を形成するものである。このような感熱転写記録方式は印字の際に騒音がなく、また記録像の耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐可塑剤性が良く保存性に優れている等の利点を有しているが、その一方ではサーマルヘッドの高温が原因で基材フィルムが部分的に溶融し、溶融物がサーマルヘッドに固着して感熱転写記録フィルムの搬送が不良となったり、あるいは感熱転写記録フィルムの感熱性インキ層から記録紙への転写も困難となるいわゆるスティッキングの発生と言う問題があった。上記スティッキング防止対策としては、基材フィルムのサーマルヘッド側にスティッキング防止層を設ける。従来、上記スティッキング防止層としては、アルミニウム等の金属層、シリコンやパラフィン等の潤滑性材料の塗布層、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂層、エチルセルローズ等の繊維素誘導体層等が提案されている。しかしながら、上記従来のスティッキング防止層はいずれもスティッキング防止効果が不十分であり、また熱硬化性樹脂の場合は硬化のために長時間高温加熱が必要であり、作業性が悪く実用性に乏しく、またスティッキング防止効果があっても基材フィルムへの密着性が悪い等の問題点があった。

【0003】

【従来の技術】上記問題点を解決するための手段として、スティッキング防止層としてポリジメチルシロキサンを枝成分とするグラフト共重合体層を使用することが提案された（特開平 1 - 2 1 4 4 7 5 号）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このようなグラフト共重合体はしかしながらラジカル重合性基を有しないシリコンが未反応のシリコンとして残存しており、スティッキング防止剤を基材フィルムに塗布して巻取った場合に、巻取り中あるいは巻取って保存中に該未反応シリコンが基材フィルムの反対側の感熱性インキ塗布面に移行して、該感熱性インキを塗布する際のハジキの原因となったり、また得られた感熱転写記録フィルムも保存中に該未反応シリコンが感熱性インキ層側に移行して転写不良の原因となると言う問題点があった。

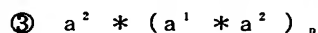
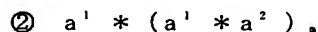
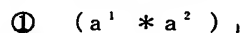
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を含んでなるスティッキング防止剤、さらには基材フィルムの一方向の面に感熱性インキ層を設け、もう一方の面にポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体からなるスティッキング防止層を設けた感熱転写記録フィルムを提供するものである。該ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体として望ましいものはアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤としてビニル単量体を共重合することによって製造されたものである。

【0006】

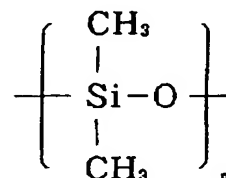
【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳しく説明する。

【ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体】本発明の感熱転写記録フィルムのスティッキング防止層に用いられるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体とは以下の構造で示されるものである。



ここに 1, m, n は 1 ~ 10 の整数、 a^1 は下記の構造を有するポリジメチルシロキサン部分、

【化 1】

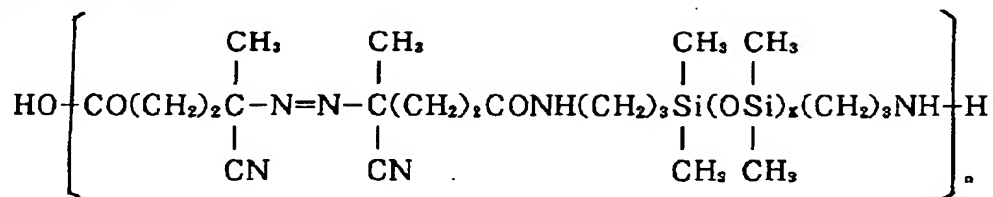


a^2 はビニル重合体部分である。まず、上記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を合成するためには、

50 $\textcircled{1}$ リビング重合法、 $\textcircled{2}$ 高分子開始剤法、 $\textcircled{3}$ 高分子連鎖移

動法等があげられるが、工業的には②または③の方法が好ましい。②高分子開始剤法においては、例えば、

【化2】



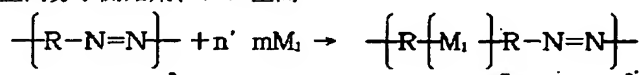
x は10~300の整数

n は1~50の整数

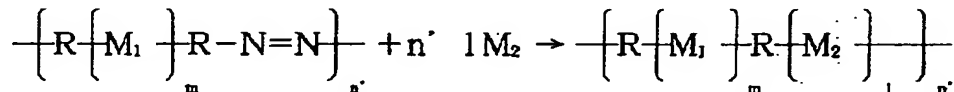
のごときポリジメチルシロキサン部分を導入した高分子アゾ開始剤（アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド）が用いられ、該高分子開始剤を用いて共重合可能なビニル単量体を共重合すれば、効率よくブロック共重合体を製造出来る。また過酸化型高分子開始剤、アゾ型高

分子開始剤等のポリメリック開始剤を用いれば二段階で重合することも出来る。例えばアゾ型高分子開始剤を使用した場合には、

【化3】

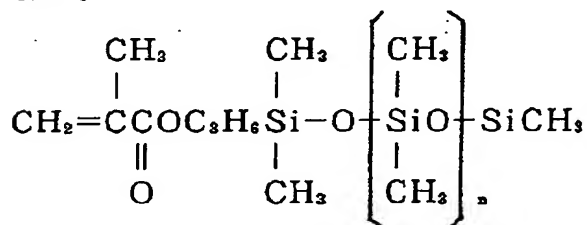


【化4】



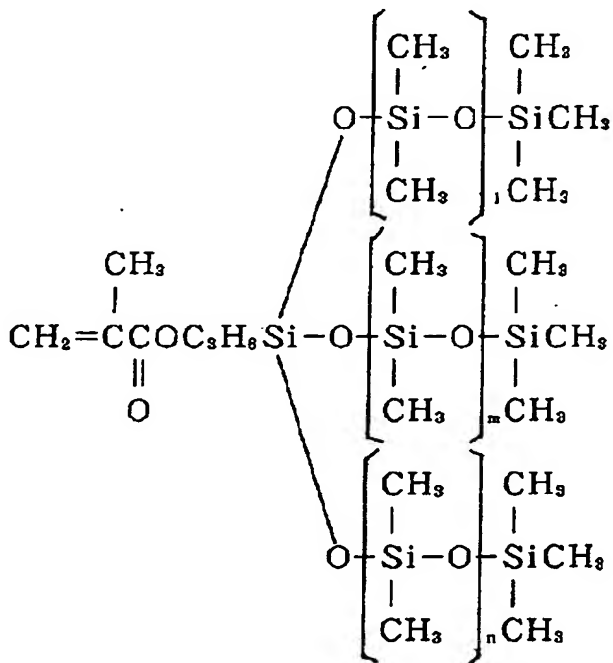
こゝに m , n , n' , l は1以上の整数、 M_1 は下記構造を有するマクロモノマー、

【化5】



n は0~64の整数

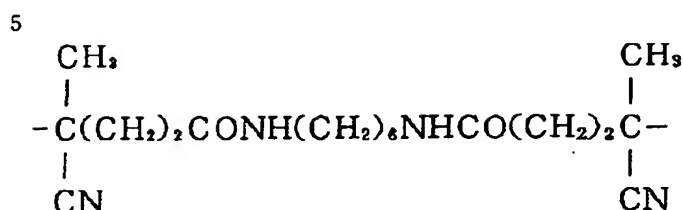
【化6】



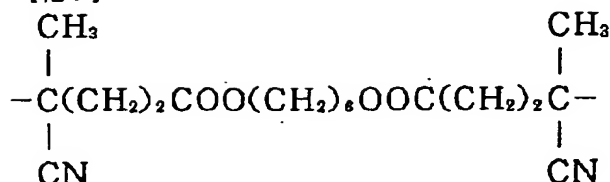
$$l+m+n \leq 64$$

M_2 は M_1 と共重合可能なビニル単量体である。Rは一例として

【化7】

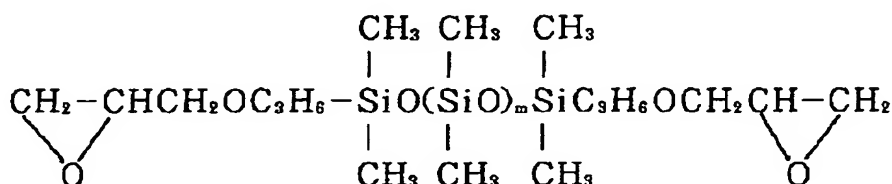


【化8】



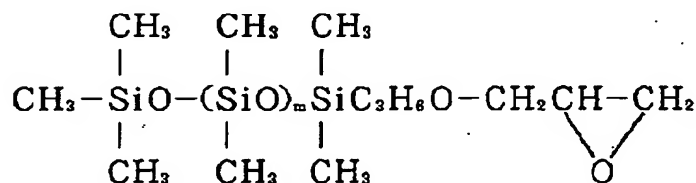
等がある。③高分子連鎖移動法では、

【化9】



mは10～400の整数

【化10】



mは10～400の整数

のごときエポキシ環を有するポリジメチルシロキサンに $\text{HS}-\text{CH}_2\text{COOH}$ や $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ を付加させた、SH基を有するポリジメチルシロキサンが用いられ、該ポリジメチルシロキサンのSH基の連鎖移動を利用して共重合可能なビニル単量体を共重合することによりブロック共重合体を得られる。

【0007】〔共重合可能なビニル単量体〕上記②高分子開始剤法や③高分子連鎖移動法において使用される共重合可能なビニル単量体としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ステアシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアシルメ

タクリレート、ラウリルメタクリレート等の脂肪族または環式アクリレートおよび／またはメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、α-メチルスチレン等のスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン等のハロゲン含有単量体、エチレン、プロピレン、イソブレン等のオレフィン類、クロロブレン、ブタジエン等のジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等のα、β-不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル等のアミド類、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタク

リレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含有単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルルエーテル等のエポキシ基含有単量体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、アリルアルコール、カーボラエとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等との反応物、その他ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等があり、更に加水分解性シリル基を有するビニル単量体としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤が使用出来る。上記単量体は一種または二種以上混合使用される。上記例示は本発明を限定するものではない。

【0008】〔ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の製造方法〕本発明によるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体は、上記したように②高分子開始剤においては、上記ポリジメチルシロキサンを導入した高分子開始剤によって共重合可能なビニル単量体を添加して重合せしめることによって製造され、③高分子連鎖移動法においては、上記SH基を有するポリジメチルシロキサンのSH基の連鎖移動を利用して加水分解性シリル基を有するビニル単量体を所望なれば上記共重合可能なビニル単量体を添加して共重合せしめることによって製造される。上記重合反応は通常溶液において行なわれる。上記溶液重合においては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤等の単独または混合溶剤として使用出来る。また上記溶液重合においては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等の重合開始剤の併用も可能であるが、②高分子開始剤法では必ずしも使用しなくてもよい。このようにして得られるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体において、シロキサン含有比率は1~60重量%、好ましくは5~40重量%、

その他共重合可能なビニル単量体の含有比率は99~40重量%、好ましくは95~60重量%とし、その中にOH基やエポキシ基を有するビニル単量体が含有されるのが望ましい。このようにして得られるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体は、他の合成樹脂との相溶性に富み、相溶化剤としても極めて有効であるため、例えばシリコン樹脂やポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等の合成樹脂を混合して使用することも出来る。

10 【0009】〔感熱転写記録フィルムの製造〕本発明に使用される基材フィルムとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド等のエンジニアリングプラスチックのフィルム、セロファン等のプラスチックフィルムあるいは繊維素誘導体のフィルムがあり、該基材フィルム的一方の面には上記本発明のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を塗布してスティッキング防止層を形成する。該スティッキング防止層を形成するに際しては該ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体をアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤に溶解した溶液を、スプレー、ロールコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター等によって該基材フィルム表面に塗布し、所望なれば加熱して乾燥させる。該有機溶剤溶液の塗布量は通常固形分として0.01~5g/m²望ましくは0.05~2g/m²であり、形成される該スティッキング防止層の厚みは通常0.01~5 μ m望ましくは0.05~2 μ mとする。上記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の有機溶剤溶液にはトルエンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、パラフェニレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等の多価イソシアナート化合物やメラミン、アルコール変性メラミン等の架橋剤を添加してもよい。上記架橋剤の添加によってスティッキング防止層の耐熱性を向上せしめることが出来る。更に上記有機溶剤溶液にはジブチルスズジラウレートのような硬化触媒が添加されてもよい。更に上記有機溶剤溶液には、例えばアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリエステルポリメタクリレート、ポリエステルポリアクリレート等のポリマー前駆体等の他の合成樹脂が、該スティッキング防止層の性能を損なわない程度の量で添加されてもよいし、更に炭酸カルシウム、カーボンブラックあるいはシリカ粉末等の充填剤が添加されてもよい。上記スティッキング防止層を一方の面に形成した基材フィルムの他方の面には、感熱性インキ層が形成される。該感熱性インキ層は従前から用いられるものが使用され、熱可塑性樹脂、染料および顔料等からなる。該熱可

塑性樹脂としては例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、熱可塑性ポリアミド、熱可塑性ポリエステル等が使用され、また染料としてはオレオゾールファーストブルーEL(住友化学工業株式会社製)、オレオゾールファーストブラックBL(住友化学工業株式会社製)、あるいはスミプラストブルーOR(住友化学工業株式会社製)等の油性染料が好ましく、また顔料を添加する場合にはアゾ染料系、アントラキノン系、インジゴ系およびシアニン系等の有機系顔料、カーボンブラック、クロムイエロー、酸化チタン等の無機系顔料が使用される。該感熱性インキには所望なれば更にパラフィンオイル、シリコンオイル、ミネラルオイル、ターペン等のオイル類やジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の可塑剤、更には分散剤、安定剤等が添加されてもよい。該感熱性インキは上記スティッキング防止層の塗布方法と同様な方法で基材フィルム表面に塗布される。

【0010】

【実施例】

【実施例1】(シリコーンブロック共重合体A-1の製造)

攪拌機、温度計、コンデンサー、窒素ガス導入管を備えた500mlフラスコに、イソプロピルアルコール200部、メチルメタクリレート45部、n-ブチルメタクリレート15部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部、VPS-0501(和光純薬工業株式会社製商品名:アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド シリコーン鎖長5000)20部を仕込み、均一になるまで攪拌した後、80℃まで昇温し5時間で重合を終了した。このようにして固形分33.3重量%(以下単に%とする)の樹脂液を得た。得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の塗膜を作成した。

【0011】【実施例2】(シリコーンブロック共重合体A-2の製造)

実施例1と同様の設備で、実施例1のVPS-0501をVPS-1001(和光純薬工業株式会社製商品名:アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド シリコーン鎖長10000)に変更した以外は全て実施例1と同様の配合、操作により固形分33.3%の樹脂液を得た。得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで

希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の塗膜を作成した。

【0012】【実施例3】(シリコーンブロック共重合体A-3の製造)

実施例1と同様の設備で、実施例1のメチルメタクリレート45部、n-ブチルメタクリレート15部をメチルメタクリレート50部、n-ブチルメタクリレート10部に変更した以外は実施例1と同様の配合、操作により固形分33.3%の樹脂液を得た。

【0013】得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の塗膜を作成した。

【0014】【比較例1】実施例1と同様の設備で、イソプロピルアルコール200部、メチルメタクリレート45部、n-ブチルメタクリレート15部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部、FM-0725(チッソ株式会社製商品名:片末端メタクリロイル型ポリジメチルシロキサン シリコーン鎖長10000)20部、アゾビスイソブチロニトリル1部を仕込み、80℃まで昇温し5時間で重合を終了した。このようにして固形分33.3%の樹脂液を得た。得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の塗膜を作成した。

【0015】【比較例2】比較例1のFM-0725をFM-0721(チッソ株式会社製商品名:片末端メタクリロイル型ポリジメチルシロキサン シリコーン鎖長5000)に変更した以外は全て比較例1と同じ配合、操作により固形分33.3%の樹脂液を得た。得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の塗膜を作成した。

【0016】実施例1~3および比較例1~2で作成したスティッキング防止層を設けたフィルムを切り出してその5枚を表・裏交互に接するように重ね、2枚のガラス板にはさみ、40g/cm²の荷重をかけ、40℃で24時間加熱した。その後スティッキング防止層を設けていないフィルムの面にパラフィンワックス50部、カルバナワックス25部、エチレン-酢酸ビニル共重合体10部、カーボンブラック15部からなる感熱性インキを厚さ4.0μmになるように塗布した。その際のインキのハジキの程度を評価したその結果を表1に示す。

【0017】

【表 1】

	合 成 方 法	インキのハジキ
実施例 1	高分子開始剤法	な し
実施例 2	高分子開始剤法	な し
実施例 3	高分子開始剤法	な し
比較例 1	ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体	全面にあり
比較例 2	ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体	部分的にあり

【0018】更に、上記実施例および比較例で得られた感熱転写記録シートについて、その 5 枚を感熱性インキ塗布面とスティッキング防止層とが接するように重ね、2 枚のガラス板にはさみ、 40 g/cm^2 の荷重をかけ、 60°C で 2 4 時間加熱した。これらの感熱転写記録シートを、実際にサーマルヘッドにかける電圧とパルス巾を

20

シートではスティッキングは発生せず、印字のムラも生じなかった。比較例 1 および 2 で得られたシートではスティッキングの発生はなかったが、未反応シリコンの印字面への移行により部分的に転写阻害があった。

【0020】

【発明の効果】本発明のスティッキング防止剤または感熱転写記録フィルムにスティッキング防止層として使用するポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体は、ポリジメチルシロキサンとビニル単量体がブロック構造を取っており、未反応シリコンが存在しない。したがって本発明の感熱転写記録フィルムは滑り性が良く、感熱性インキのハジキがなく、更に感熱性インキの転写阻害も発生しないという優れた性能を有する。

【0019】

【表 2】

	スティッキング	転写阻害
実施例 1	な し	な し
実施例 2	な し	な し
実施例 3	な し	な し
比較例 1	な し	部分的にあり
比較例 2	な し	部分的にあり

実施例 1 ～ 3 で得られたスティッキング防止層を設けた

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 4 月 2 8 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を更に詳しく説明

する。

【ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体】本発明の感熱転写記録フィルムのスティッキング防止層に用いられるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体とは以下の構造で示されるものである。

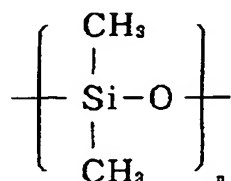
① $(a^1 * a^2)_n$

② $a^1 * (a^1 * a^2)_n$

③ $a^2 * (a^1 * a^2)_n$

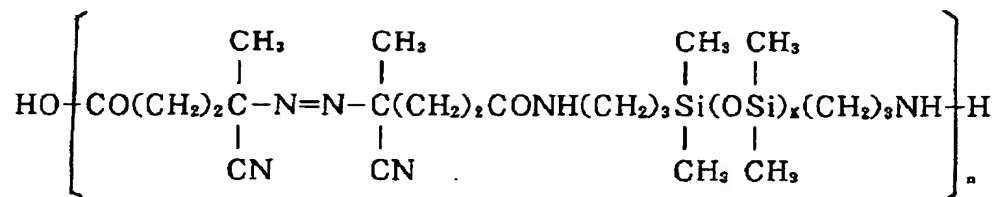
こゝに l , m , n は 1~10 の整数、 a^1 は下記の構造を有するポリジメチルシロキサン部分、

【化 1】



a^2 はビニル重合体部分である。まず、上記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を合成するためには、①リビング重合法、②高分子開始剤法、③高分子連鎖移動法等があげられるが、工業的には②または③の方法が好ましい。②高分子開始剤法においては、例えば、

【化 2】



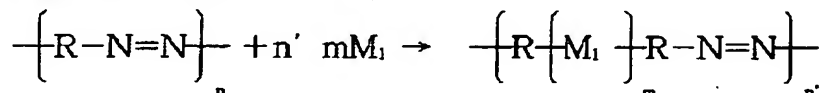
x は 10~300 の整数

n は 1~50 の整数

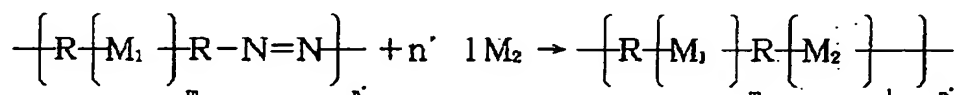
のごときポリジメチルシロキサン部分を導入した高分子アゾ開始剤（アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド）が用いられ、該高分子開始剤を用いて共重合可能なビニル単量体を共重合すれば、効率よくブロック共重合体を製造出来る。また過酸化型高分子開始剤、アゾ型高

分子開始剤等のポリメリック開始剤を用いれば二段階で重合することも出来る。例えばアゾ型高分子開始剤を使用した場合には、

【化 3】

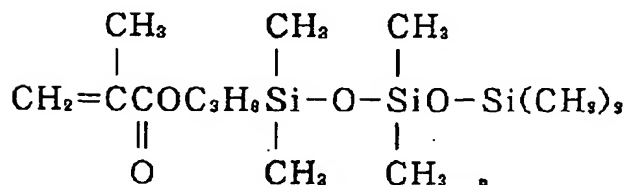


【化 4】



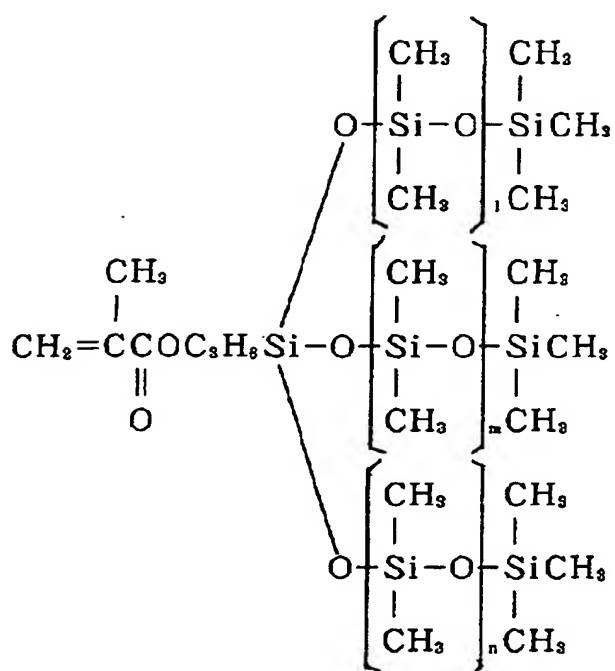
こゝに m , n , n' , l は 1 以上の整数、 M_1 は下記構造を有するマクロモノマー、

【化 5】



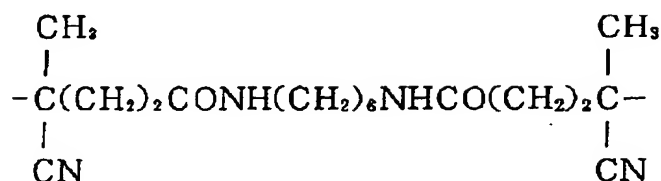
n は 0~64 の整数

【化 6】



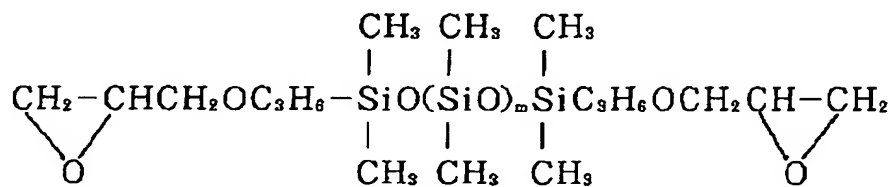
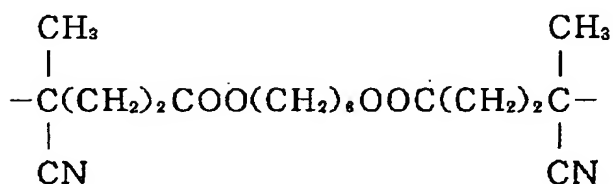
M_2 は M_1 と共重合可能なビニル単量体である。Rは一例として
【化7】

$$1 + m + n \leq 64$$



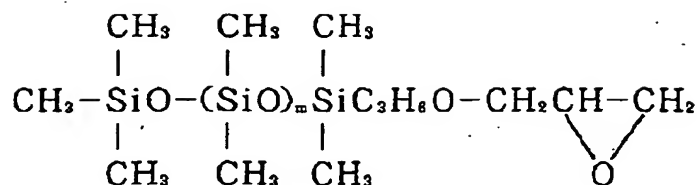
【化8】

等がある。③高分子連鎖移動法では、
【化9】



m は10～400の整数

【化10】



mは10～400の整数

のごときエポキシ環を有するポリジメチルシロキサンに $\text{HS}-\text{CH}_2\text{COOH}$ や $\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ を付加させた、SH基を有するポリジメチルシロキサンが用いられ、該ポリジメチルシロキサンのSH基の連鎖移動を利用して共重合可能なビニル単量体を共重合することによりブロック共重合体が得られる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】〔比較例1〕実施例1と同様の設備で、イソプロピルアルコール200部、メチルメタクリレート45部、n-ブチルメタクリレート15部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部、FM-0725（チッソ株式会社製商品名：片末端メタクリロイル型ポリジメチルシロキサン シリコーン鎖長10000）20部、アゾビスイソブチロニトリル1部を仕込み、80℃まで昇温し5時間で重合を終了した。このようにして固形分33.3%の樹脂液を得た。得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体の塗膜を作成した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】〔比較例2〕比較例1のFM-0725をFM-0721（チッソ株式会社製商品名：片末端メタクリロイル型ポリジメチルシロキサン シリコーン鎖長5000）に変更した以外は全て比較例1と同じ配合、操作により固形分33.3%の樹脂液を得た。得られた反応液をメチルエチルケトンで固形分5%まで希釈し25μmのPETフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し膜厚0.5μmの無色透明のポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体の塗膜を作成した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】実施例1～3および比較例1～2で作成したスティッキング防止層を設けたフィルムを切り出してその5枚を表・裏交互に接するよう重ね、2枚のガラス板にはさみ、40g/cm²の荷重をかけ、40℃で24時間加熱した。その後スティッキング防止層を設けていないフィルムの面にパラフィンワックス50部、カルナバワックス25部、エチレン-酢酸ビニル共重合体10部、カーボンブラック15部からなる感熱性インキを厚さ4.0μmになるように塗布した。その際のインキのハジキの程度を評価したその結果を表1に示す。